

===== PAJ =====

TI - SOLDERABLE CONDUCTIVE PASTE  
AB - PURPOSE: To improve solderability and economic property by using a specified ester as a solderability giving agent.  
- CONSTITUTION: When a higher fatty acid ester of polyglyceline is used as a solderability giving agent, a satisfactory soldering can be applied on the whole surface of its hardened film, and this film never loses solderability by the change with the lapse of time. Further, the addition of a solder powder enhances these characteristics more and prevents the soldering consumption of solder silver powder, providing a solderable conductive paste having long-term solderability and high economic property.  
PN - JP3152803 A 19910628  
PD - 1991-06-28  
ABD - 19910925  
ABV - 015379  
AP - JP19890291721 19891109  
GR - E1115  
PA - ASAHI CHEM RES LAB LTD  
IN - HARASAKI KAZUHIKO; others: 02  
I - H01B1/22 ; H05K1/09 ,

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-152803

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

H 01 B 1/22  
H 05 K 1/09

A 7244-5G  
D 8727-5E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 半田付け可能な導電性ペースト

⑯ 特 願 平1-291721

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者 原 崎 一 彦 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内

⑲ 発 明 者 大 場 洋 一 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内

⑳ 発 明 者 岩 佐 山 大 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社アサヒ化学研究所 東京都八王子市諏訪町251番地

㉒ 代 理 人 弁理士 久米 英一

明 細 書

1. 発明の名称

半田付け可能な導電性ペースト

2. 特許請求の範囲

1. 導電性金属粉、樹脂バインダーおよび溶剤を主成分とする導電性ペーストにおいて、半田付け性付与剤として、ポリグリセリンの高級脂肪酸エステルを用いることを特徴とする半田付け可能な導電性ペースト。

2. 特許請求項1記載の半田付け可能な導電ペーストに、半田粉を添加してなることを特徴とする半田付け可能な導電性ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、良好な導電性を有する導電性ペーストに関し、より詳しくは、絶縁基板上にスクリーン印刷などで導電回路パターンを形成し、それを加熱硬化させた後、直接半田付けをすることができる半田付け可能な導電性ペーストに関する。

(従来の技術)

従来、印刷によって回路を形成するための導電性ペーストとしては、導電性金属粉に銀を用いる銀ペーストと銅を用いる銅ペーストがよく知られていた。

銀ペーストは比抵抗が $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 級と良好な導電性を有するので、電子機器の印刷回路用材料として従来から広く使用されてきた。

また、銀のマイグレーションを防止し、良好な導電性を維持する方法の一つとして銀ペーストによる導電回路パターンを半田付けによる半田で被覆する方法があった。

一方、銅粉末と熱硬化性樹脂を主成分とする銅導電性ペーストがあった。

また、更にこの銅導電性ペーストに、各種の添加剤を加えて、銅粉末の酸化を防止し安定した導電性を持つ銅ペーストが種々開発されていた。

銅ペーストを用いた、導電回路の信頼性を高め、更には銅ペースト導電回路からの電極リード取り出しが半田付けできるようにする方法として、導電回路上に無電解銅メッキをかける方法、

半田被覆をする方法が検討されていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、銀ペーストは銀粉末が高価であり、コスト的に不利であると同時に、銀ペーストで形成された導電回路に直流電圧を湿気雰囲気中で印加すると、銀マイグレーションを起こし回路を短絡させる事故が発生する致命的欠陥がある。

銀ペーストによる導電回路パターンを半田付けにより半田で被覆する方法は銀が半田付け時に半田の金属成分と容易に合金化し、いわゆる半田食われを生じ、銀の導電回路パターンが消失してしまうという問題がある。

銅粉末と熱硬化性樹脂を主成分とする銅導電性ペーストでは、銅は非常に酸化され易いため塗膜の加熱硬化時に、空気中および樹脂バインダー中に含まれる酸素が銅粉末と化合して、その表面に非導電性の酸化膜を形成し、著しくその導電性を阻害し、または経時と共に導電性が全く消失する問題がある。

各種の添加剤を加えた銅導電性ペーストは、そ

の導電性は、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 級のもが多く、導電性の安定性に依然として不安がある。

半田被覆法は、無電解メッキ法に比べコスト的な利点があるが、銅ペーストの硬化塗膜に、直接半田付けを適用することは容易ではなく、また、たとえ半田付けができて半田付け性の長期の安定性に懸点があり、例えば銅ペースト硬化塗膜がすぐに半田付けされずに高湿度雰囲気中で放置されると半田が付かなくなるなどの問題点がある。

半田付け可能な銅ペーストとして具備すべき性質は、

- ① 銀ペーストと同等な導電性を有すること、
- ② スクリーン印刷、凹版印刷、ハケおよびスプレー塗布などができること、
- ③ 絶縁基板上への塗膜の密着性が良いこと、
- ④ 細線回路が形成できること、
- ⑤ 初期半田付け性に優れていると同時に、その半田付け性が長期にわたって安定していること、
- ⑥ 半田コートの導電回路の導電性が長期にわたって維持できることである。

3

従来からある半田付け可能な銅ペーストによって絶縁基板上に形成された導電回路は、初期段階における半田付け性は優れているが、長期にわたってその半田付け性を維持できる銅ペーストはなかった。

本発明は、斯かる問題を解決することを目的とするもので、半田付け性に特に優れ、更にコスト的に有利な半田付け可能な導電ペーストを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは種々検討の結果、導電性金属粉、樹脂バインダーおよび溶剤を主成分とする導電性ペーストにおいて、半田付け性付与剤として、ポリグリセリンの高級脂肪酸エステルを用いると、その硬化塗膜上にきわめて良好な半田付けを全面に施すことができ、またその硬化塗膜は経時変化によって半田付け性が損なわれることなく良好な半田付け性を維持することができること、およびそれらの特徴が半田粉の添加で更に改善され、また半田粉を添加することによって金属銀粉の半田

5

4

食われを防止することを見出し本発明を完成させたものである。

本発明は、

- 1) 導電性金属粉 75~95重量%と熱硬化性樹脂バインダー 20~4.5重量%と希釈溶剤 15~0.5重量%とポリグリセリンの高級脂肪酸エステル 0.05~5重量%を配合する
- 2) 導電性金属粉 75~95重量%と熱硬化性樹脂バインダー 20~4.5重量%と希釈溶剤 15~0.5重量%とポリグリセリンの高級脂肪酸エステル 0.05~5重量%の配合物 100重量部に対して、半田粉 10~100重量部を配合することを特徴とするものである。

本発明で使用する導電性金属粉としては、銅粉末単独、銅粉末と銀粉末の混合物、あるいは、銅粉末に銀を被覆したもので、鱗片状、樹枝状、球状、不定形状などのいずれの形状であってもよく、その粒径は、 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。金属銅粉と金属銀粉の比率は、特に限定されないが、要求される導電度やコストからして、金属銅粉 75~

6

95重量部に対して金属銀粉25～5重量部が好ましい。また銀メッキ銅粉における金属銅粉と金属銀粉の比率は、上記混合比率と同様の範囲のものが好ましい。なお、金属銀粉が25重量部を越えると銀粉が半田に食われてしまい半田付け性が低下する。また、5重量部未満になると導電性の安定が低下する傾向がでる。

導電性金属粉のペースト全体に対する配合量は、75～95重量%の範囲で用いられ、好ましくは78～83重量%である。配合量が75重量%未満では、半田付け性が悪くなり、逆に95重量%を越えると導電性金属粉が十分にバインドされずに塗膜が脆く弱くなり、基材への密着性、導電性も低下すると共にスクリーン印刷性も悪くなる。

本発明で使用する熱硬化性樹脂バインダーとは、本発明に係わる導電性ペースト中の導電性金属粉同士、および/またはそれと半田粉とを結合させると同時に、これらを基材に接着するものであり、加熱硬化によって高分子物質となるものでよく、例えば、フェノール樹脂、キシレン樹脂、

メラミン樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、熱硬化型ポリエステル樹脂などが用いられる。特にフェノール樹脂やフェノール変性キシレン樹脂は、硬化時に還元性のホルマリンを副生し、それが金属の酸化物を還元するので、好ましいものとして用いられる。樹脂バインダーのペースト全体に対する配合量は、20～4.5重量%の範囲で用いられる。この量より少なすぎるとバインダー効果が不足するし、多いと導電性が悪くなる。

本発明に使用する希釈溶剤は、上記樹脂バインダーを溶解する通常の有機溶剤を使用することができる。例えば、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンなどである。希釈溶剤のペースト全体に対する配合量は、樹脂の種類によって異なるが、樹脂の溶解性、ペーストの粘度・印刷性を考慮して15～0.5重量%の範囲で用いられる。

本発明で使用する半田付け性付与剤としてのボ

7

リグリセリンの高級脂肪酸エステルとは、ポリグリセリン中の水酸基(-OH)に高級脂肪酸がエステル結合しているもので、グリセリンの重合度、高級脂肪酸の種類とエステル結合の数の異なるものが知られているが、半田付け性付与剤としては、比較的重合度の大きいポリグリセリンにステアリン酸のような高級脂肪酸が多く結合した親油性でHLBの小さいものが好ましく、特に10量体のポリグリセリンに7から10個のステアリン酸がエステル結合したものが好ましい。この半田付け性付与剤のペースト全体に対する配合量は、ポリグリセリンの高級脂肪酸エステルの種類、導電性金属や半田粉の粒径・比表面積などによって異なるが、0.05～5重量%の範囲で用いられる。配合量が5重量%以上の場合には、ポリグリセリンの高級脂肪酸エステル分がペースト中に単独で過剰に存在してしまい導電性が低下する原因になるので好ましくない。また、配合量が0.05重量%以下では、添加効果が十分に得られない。なお、この半田付け性付与剤は、ペースト中に均一に分散させるよ

8

り、導電性金属粉に被覆する形で用いたほうが有効である。また、半田粉を併用する場合には、半田粉のみにこの半田付け性付与剤を被覆して用いることも可能である。

また本発明で使用する半田粉とは、球状、不定形状などのいずれの形状であってもよく、その粒径は100 μm以下が好ましく、特に、10～80 μmが好ましい。また使用する半田粉は、銅と鉛の共晶半田とは限らず、銀入り半田、ビスマス半田などの半田粉を示す。半田粉は三本ロールでは潰れてしまうので、銅粉系導電ペーストを調製後、これに添加する方法が好ましい。半田粉の導電性ペースト全体に対する配合量は、導電性ペースト100重量部に対して10～100重量部の範囲で用いられ、好ましくは30～60重量部である。半田粉は、導電性ペーストにポリグリセリンの高級脂肪酸エステルが入っている場合には、酸化していないものをそのまま用いてもよいが、あらかじめポリグリセリンの高級脂肪酸エステルで表面処理して使用することが好ましい。

9

10

(実施例)

以下実施例および比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は斯かる実施例にのみに限定されるものでない。

(実施例1)

粒径  $2 \sim 20 \mu$  の樹枝状金属銅粉 90gに、デカグリセリンのデカステアレート（デカグリセリルデカステアレート、D-10S と略す）2gをトルエン / 酢酸エチル = 1/1 20g 溶かしたものを加えて良く攪拌し、ついで、溶剤を除去することによってポリグリセリンの高級脂肪酸エステル被覆の銅粉を得た。これに熱硬化樹脂のレゾール型フェノール樹脂の50%ブチルカルビトール溶液 20gを加えて良く混合の後、三本ロール混練りして導電性ペーストを調製した。これをガラス・エポキシ基板上に  $10 \text{mm} \times 30 \text{mm}$  の大きさに印刷塗布し、150℃の加熱炉中で30分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を評価し、結果を第1表に示した。

第 1 表

	実 験 方 法							上 七 事 故 例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
比抵抗	*1 $2.5 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-4}$
半田付け性	*2 ○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	×
煮沸後の半田付け性	*3 △	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×
半田食われ性	*4 ○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

\* 1 ……抵抗の導電性とは、加熱硬化された塗膜の体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )。

\* 2 ……半田付け性とは、通常市販のロジン系フラックスを塗布して、230℃の半田槽に10秒浸漬後塗膜上の半田付けされた状態を低倍率の顕微鏡によって観察し、下記の基準によって評価した。

○：表面が平滑で全面に均一に半田が付着しているもの

△：部分的に導電性ペースト塗膜が露出しているもの

×

×：極く一部分にしか半田が付着していないもの

\* 3 ……煮沸後の半田付け性とは、硬化塗膜を煮沸4時間行なった後の半田付け性 (\* 2 と同様の評価基準) を評価したもの。

\* 4 ……半田食われ性とは、通常市販のロジン系フラックスを塗布し、230℃の半田槽に10秒浸漬後塗膜上の半田付けされた状態を低倍率の顕微鏡によって観察し、金銀銅粉、金銀銅粉が半田槽中の半田に食われていないかどうかを評価した。

○：半田食われなし

×

×：半田食われあり

## (実施例 2)

実施例 1 で得られた導電性ペースト 100g に、粒径 35~50 $\mu$  の Sn63% (半田粉 100 重量部に対して 2 重量部の D-10S で被覆したもの) 半田粉 50g を、加えて混合し導電性ペーストを調製し、実施例 1 と同様な評価を行なった。結果を第 1 表に示した。

## (実施例 3)

実施例 1 と同様にして

フェノール樹脂 (熱硬化樹脂、固形分)	10 重量部
金属銅粉	76.5 重量部
金属銀粉	13.5 重量部
半田粉 (Sn63%, 2%D-10S 処理品)	50 重量部
ブチルカルビトール	15 重量部

以上の混合物を三本ロールで混練りし、導電性ペーストを得た。これをガラス・エポキシ基板上に 10mm $\times$ 30mm の大きさに印刷塗布し、150 $^{\circ}$ C の加熱炉中で 30 分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を評価し、結果を第 1 表に示した。

1 3

アラートを示す。

以上の混合物を三本ロールで混練りし、導電性ペーストを得た。これをガラス・エポキシ基板上に 10mm $\times$ 30mm の大きさに印刷塗布し、150 $^{\circ}$ C の加熱炉中で 30 分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を評価し、結果を第 1 表に示した。

## (実施例 6)

実施例 1 と同様にして

フェノール樹脂 (熱硬化樹脂、固形分)	10 重量部
金属銅粉	67.5 重量部
金属銀粉	22.5 重量部
半田粉 (Sn63%, 2%D-10S 処理品)	50 重量部
ブチルカルビトール	15 重量部

以上の混合物を三本ロールで混練りし、導電性ペーストを得た。これをガラス・エポキシ基板上に 10mm $\times$ 30mm の大きさに印刷塗布し、150 $^{\circ}$ C の加熱炉中で 30 分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を評価し、結果を第 1 表に示した。

1 5

## (実施例 4)

実施例 1 と同様にして

フェノール樹脂 (熱硬化樹脂、固形分)	10 重量部
10% Ag メッキ銅粉	95 重量部
半田粉 (Sn62%Pb36%Ag2%, 2%D-10S 処理)	50 重量部
ブチルカルビトール	10 重量部

以上の混合物を三本ロールで混練りし、導電性ペーストを得た。これをガラス・エポキシ基板上に 10mm $\times$ 30mm の大きさに印刷塗布し、150 $^{\circ}$ C の加熱炉中で 30 分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を評価し、結果を第 1 表に示した。

## (実施例 5)

実施例 1 と同様にして

フェノール変性キシレン樹脂	
(熱硬化樹脂、固形分)	10 重量部
10% Ag メッキ銅粉	95 重量部
半田粉 (Sn63%, 2%D-7S 処理)	50 重量部
ブチルカルビトール	10 重量部

ここで、D-7S とはデカグリセリンのヘブタステ

1 4

## (実施例 7)

粒径 2~20 $\mu$  の樹枝状金属銅粉 90g に、テトラグリセリンのペンタミリステート (テトラグリセリルペンタミリステート) 2g をトルエン/酢酸エチル=1/1 20g に溶かしたものを加えて良く攪拌し、ついで、溶剤を除去することによってポリグリセリンの高級脂肪酸エステル被覆の銅粉を得た。これに熱硬化樹脂のレゾール型フェノール樹脂の 50% ブチルカルビトール溶液 20g を加えて良く混合の後、三本ロール混練りして導電ペーストを調製した。

これをガラス・エポキシ基板上に 10mm $\times$ 30mm の大きさに印刷塗布し、150 $^{\circ}$ C の加熱炉中で 30 分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を評価し、結果を第 1 表に示した。

## (比較例 1~4)

以下に示す組成の導電性ペーストを作成し、これらをガラス・エポキシ基板上に 10mm $\times$ 30mm の大きさに印刷塗布し、150 $^{\circ}$ C の加熱炉中で 30 分間熱処理し、導電性、半田付け性およびその持続性を

1 6

評価して、結果を第1表に示した。

比較例1

フェノール樹脂（熱硬化樹脂、固形分）	10重量部
金属銅粉	90重量部
ブチルカルビトール	15重量部

比較例2

フェノール変性キシレン樹脂 （熱硬化樹脂、固形分）	10重量部
金属銅粉	75.5重量部
金属銀粉	13.5重量部
ブチルカルビトール	15重量部

比較例3

フェノール樹脂（熱硬化樹脂、固形分）	5重量部
10% Agメッキ銅粉	95重量部
ブチルカルビトール	10重量部

比較例4

フェノール樹脂（熱硬化樹脂、固形分）	10重量部
金属銅粉	67.5重量部
金属銀粉	22.5重量部
ブチルカルビトール	15重量部

（発明の効果）

以上説明した如く、本発明に係わる導電性ペーストは、絶縁基板上に導電回路を形成させた後、その塗膜を加熱硬化させて塗膜上に直接半田付けをすることができ、また長期にわたって半田付け性に優れている。塗膜に直接半田付けをすることができるので導電回路の導電性をより向上できるとともに、従来のように、回路の塗膜に活性化処理を施して無電解メッキをするかまたは電気メッキを行なう必要がないので、印刷回路の形成工程が大幅に短縮され、経済的メリットが多くなる。

特許出願人 株式会社アサヒ化学研究所

代理人 井理士 久 米 英

